

Nachdem der Preis des Galliums durch seine Herstellung in größerem Ausmaße wesentlich gesenkt werden konnte, ist auch die technische Verwendung des Metalls ermöglicht worden. Die Anregung, es an Stelle von Quecksilber für die Herstellung von Thermo metern heranzuziehen, ist schon älteren Datums; sie konnte jedoch erst jetzt verwirklicht werden, nachdem die nötigen Mengen Gallium zur Verfügung stehen. Da der Schmelzpunkt des Metalls etwas unter 30°, sein Siedepunkt bei annähernd 2000° liegt, so eignen sich die Galliumthermometer zum Gebrauche bei Temperaturen von 500° bis weit über 1000°.

In erster Linie dürfte das Gallium in der Zahnheilkunde Verwendung finden. Es ist nämlich gelungen, eine Metallegierung mit Gallium herzustellen, die als Zahnfüllungsmaterial als Ersatz für die Amalgamfüllung angewandt wird. Die von Prof. Feiler in Frankfurt a. M. angestellten Versuche haben ergeben, daß das Material völlige Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse der Mundhöhle in chemischer und physikalischer Beziehung besitzt. Die Verarbeitbarkeit unterscheidet sich in nichts von der der Amalgamfüllung, so daß der allgemeinen Einführung dieser Füllung bei der völligen Ungiftigkeit des Materials nichts mehr im Wege steht und seine Herstellung in Angriff genommen ist. [A. 20.]

Analytische Untersuchungen

Die konduktometrische Titration von Ammonsalzen, Zinksalzen und Cyanaten nach der visuellen Methode.

Von O. PFUNDT,

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G.

(Eingeg. 29. Dezember 1932.)

Inhalt: Die Genauigkeit der konduktometrischen Titration von reinen und technischen Ammonsalzen mit Natronlauge wird untersucht. — Zink läßt sich, wenn es als Chlorid vorliegt, mit Natronlauge titrieren. Die Anwesenheit von Sulfat-Ion stört. — In neutralen Lösungen von reinem Kalium- und Natriumcyanat läßt sich das Cyanat-Ion mit $\text{n}/1$ Silbernitratlösung titrieren.

Gelegentlich einer Untersuchung über die verschiedenen Methoden der Bestimmung von Ammoniakstickstoff wurde auch die konduktometrische Titration der Ammonsalze mit Natronlauge¹⁾ einer Nachprüfung unterzogen. Zum schnellen und bequemen Aufnehmen der Leitfähigkeitskurven diente die mit Netzstrom zu betreibende Synchronapparatur²⁾, bei der die Kurvenpunkte direkt auf der Skala eines Zeigergalvanometers abgelesen werden

Phosphorsäure zugegen ist. Es erfolgt dann zuerst die Bildung von primärem Phosphat, die mit einem Fallen der Leitfähigkeit verbunden ist; während der Bildung von sekundärem Phosphat steigt die Kurve an. Mit zunehmender Alkalität der Lösung setzt allmählich die Verdrängung von Ammoniak aus dem Ammonsalz ein, wodurch wieder eine Abnahme der Leitfähigkeit hervorgerufen wird. Zum Schluß folgt das Ansteigen der Leitfähigkeit durch den wachsenden Laugenüberschuß. (Die Titration unter den zuletzt genannten Bedingungen ergibt leicht zu hohe Werte, insbesondere für den Stickstoffgehalt. Man wird dabei u. a. an den Einfluß von Kohlensäure denken müssen; auch Calcium verursacht einen zu hohen Laugenverbrauch³⁾.

Als Reagens diente balbnormale Natronlauge, die unter Verwendung von p-Nitrophenol eingestellt war. Sicherer ist es, die Lauge konduktometrisch gegen eine bekannte Ammonsalzlösung einzustellen. Diese läßt sich durch Einwagen eines analysenreinen Salzes leicht herstellen. Zur Bereitung der Standardlösung und zum Lösen der zu untersuchenden Proben muß kohlensäurefreies destilliertes Wasser verwandt werden. —

Die Proportionalität von Salzmenge und Laugenverbrauch geht aus der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1. Titration von reinem Ammonchlorid.

Eingemessen $\text{n}/20 \text{ NH}_4\text{Cl}$ cm^3	Laugenverbrauch gefunden cm^3	Laugenverbrauch berechnet cm^3
10,0	1,00	1,00
15,0	1,51	1,50
20,0	2,00	2,00
25,0	2,51	2,50
50,0	5,00	5,00

Einige Ergebnisse der Titration technischer Ammonsalze (Düngesalze) und eines Mischdüngers aus synthetischem Ammoniak sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

¹⁾ I. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrationen, Verlag Steinkopff, 1923. — Vgl. auch Anm. 3. Ferner: Jander u. Pfundt, Ztschr. angew. Chem. 39, 856 [1926].



Titrationskurven.

Kurve 1: Titration von Ammonsalz mit Natronlauge.
Kurve 2: desgl. bei Gegenwart eines Überschusses von Säure.
Kurve 3: Titration von salzsäurehaltiger Zinkchloridlösung mit Natronlauge.
Kurve 4: Titration von Alkalicyanat mit Silbernitrat.

können. Der Leitfähigkeitsverlauf bei den in Rede stehenden Titrationen ist in der Abbildung als Kurve 1 wieder gegeben. Enthält die Lösung einen Überschuß von starker Säure, so nimmt die Leitfähigkeit zuerst ab (Kurve 2). Kompliziertere Kurven ergeben sich, wenn überschüssige

²⁾ Jander u. Pfundt, Die visuelle Leitfähigkeits titration. Verlag F. Enke, 1929.

³⁾ Hersteller: Gebr. Ruhstrat A.-G., Göttingen.

Tabelle 2. Titration technischer Salze und eines Mischdüngers.

Salz	Probe Nr.	Stickstoffgehalt konduktometrisch %	Stickstoffgehalt laut Analyse %
Ammonchlorid	1	24,36—24,45	24,39
Ammonchlorid	2	23,52—23,59	23,56
Ammonchlorid	3	24,15	24,16
Ammonsulfat	4	21,00	20,95
Ammonsulfat	5	21,05	21,00
Ammonnitrat	6	17,36—17,50	17,43
Kalk-Ammonsalpeter	7	10,29 10,32	10,29*)
Kalk-Ammonsalpeter	8	10,15 10,13	10,17*)
Kalk-Ammonsalpeter	9	10,12 10,08	10,10*)

*) Der angegebene Wert ist die Hälfte des Gesamtstickstoffs, wie ihn die Analyse ergeben hatte. — Für die konduktometrische Titration wurden je 0,2 g eingewogen.

2. Zinksalze.

Versetzt man eine Zinkchloridlösung, die etwas überschüssige Salzsäure enthält, (z. B. die Lösung eines Zink-sulfidniederschlages in Salzsäure) mit Natronlauge und verfolgt die Leitfähigkeitsänderungen der Lösung, so erhält man einen Verlauf, wie er in Kurve 3 dargestellt ist*). Während der Neutralisation der Salzsäure vermindert sich die Leitfähigkeit; daran schließt sich der Fällungsvorgang an, der keine wesentlichen Leitfähigkeitsänderungen verursacht; zum Schluß bewirkt der wachsende Laugenüberschuß ein starkes Ansteigen der

Tabelle 3. Titration von Zinkchloridlösungen, die überschüssige Salzsäure enthalten.

Nr.	ZnCl ₂ -Lsg. cm ³	1. Knick cm ³	2. Knick cm ³	Verbrauch für Zn	Verbrauch berechnet
1	5,0	0,50	1,50	1,00	1,00
2	5,0	0,49	1,50	1,01	1,00
3	10,0	1,00	3,01	2,01	2,00
4	10,0	1,00	3,00	2,00	2,00
5	10,0	6,00	7,99	1,99	2,00
6	15,0	1,49	4,50	3,01	3,00
7	15,0	1,49	4,50	3,01	3,00
8	20,0	1,99	5,98	3,99	4,00

Leitfähigkeit. Tabelle 3 zeigt, daß beim Titrieren einer Zinkchloridlösung Zinkmenge und Laugenverbrauch einander proportional sind.

Die zur Titration verwandte Lauge war halbnormal, und zwar unter Verwendung von p-Nitrophenol eingestellt. Sicherer ist es, die Einstellung konduktometrisch gegen eine bekannte Zinkchloridlösung auszuführen. Die Zinkchloridlösung war $\frac{n}{10}$ -(3,269 g Zink in Salzsäure gelöst; der Säureüberschuß wurde abgedampft und die Lösung nach Zugeben von 300 cm³ $\frac{n}{2}$ Salzsäure auf 1000 cm³ aufgefüllt.)

Bei Versuch Nr. 5 war zur Feststellung einer etwaigen Abhängigkeit des Reagensverbrauches vom Säureüberschuß ein weiterer Zusatz von Salzsäure erfolgt. Die gefundene Differenz von 0,01 cm³ liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Enthält die Zinksalzlösung jedoch Schwefelsäure, so ergibt sich ein zu kleiner Reagensverbrauch, wenn es sich nicht nur um kleine Mengen dieser Säure handelt. Die Verhältnisse sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Der Minderverbrauch ist dabei vermutlich auf die Bildung von basischen Sulfaten zurückzuführen.

Die Titration von Zinksulfatlösungen ergab, wie nach diesen Ergebnissen zu erwarten, ebenfalls zu niedrige Werte. Zwar zeigte der Laugenverbrauch bei verschlie-

*) Jander u. Pfundt, Ztschr. angew. Chem. 39, 1557 [1926].
Vgl. auch Anm. 3.

Tabelle 4. Der Einfluß von Schwefelsäure.

ZnCl ₂ -Lsg. cm ³	Zusatz an H ₂ SO ₄ etwa $\frac{n}{10}$	1. Knick cm ³	1. Knick cm ³	Verbrauch für Zink gef. i ber.
10,0	0,25	1,06	3,05	1,99 2,00
10,0	2,5	1,45	3,34	1,89 2,00
10,0	25,0	0,93*)	2,72	1,79 2,00

*) Die Neutralisationsgrade wurde nur zum Teil aufgenommen.

denen eingemessenen Mengen der gleichen Zinksulfatlösung im Mittel keine erheblichen Abweichungen von der Proportionalität, doch wurde das Ergebnis von einem mehr oder weniger großen Überschuß an Schwefelsäure stark beeinflußt.

Die Titration einer Lösung von Zink in Salpetersäure ergab einen zu hohen Laugenverbrauch, z. B. 2,10 cm³ statt 2,00 cm³. Wahrscheinlich ist das darauf zurückzuführen, daß sich beim Lösen des Zinks durch Reduktion der Salpetersäure Ammonnitrat gebildet hatte, das dann bei den Titrationen mit erfaßt wird.

Bei allen Versuchen betrug das Volumen der titrierten Lösung etwa 60 cm³.

3. Cyanate.

Die konduktometrische Titration des Cyanat-Ions wurde im Verlaufe einer Untersuchung über die Alkalicyanate geprüft. Es handelte sich dabei um die reinen Salze. Die Titration gelingt ohne Schwierigkeit mit Silbernitrat in neutraler Lösung. Wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Silbercyanats wurde das Reagens in $\frac{n}{1}$ Lösung angewandt. Die Einstellung erfolgte konduktometrisch gegen eine Natriumchloridlösung. —

Natriumcyanat enthält theoretisch 21,54% Stickstoff. Die analytische Untersuchung des zur Verfügung stehenden Präparats (Bestimmung des Stickstoffs in dem mit Silberacetat erhaltenen Niederschlag) hatte 21,4% Stickstoff ergeben. Einige orientierende potentiometrische Titrationen mit $\frac{n}{1}$ Silbernitratlösung ergaben 21,2 bis 21,3% Stickstoff. Konduktometrisch wurden 21,42 bis 21,56% gefunden. Auch mit Kaliumcyanat wurden einige Versuche angestellt. Vergleichsbestimmungen nach anderen Methoden lagen hier für das verwandte Präparat nicht vor; der theoretische Stickstoffgehalt ist 17,26%. —

Die Form der Titrationskurve ist aus der Abbildung zu ersehen. (Kurve 4.) Die Ergebnisse der einzelnen Titrationen sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Nr.	Salz	Substanzmenge mg	Reagensverbrauch cm ³	Stickstoffgehalt gefunden %	Mittelwert %
1	NaCNO	200	3,06	21,42	21,43
2	NaCNO	200	3,05	21,35	
3	NaCNO	150	2,31; 2,31	21,56	
4	NaCNO	200	3,05—3,07	21,35—21,50	
5	NaCNO	250	3,82—3,83	21,39—21,45	
6	KCNO	200,8	2,46	17,15	17,20
7	KCNO	201,6	2,47	17,15	
8	KCNO	202,6	2,50	17,28	

Das Volumen der titrierten Lösung war jedesmal etwa 50 bis 60 cm³. Bei den Versuchen 1, 2, 6, 7 und 8 wurde das feste Salz eingewogen; für die Titrationen 3 bis 5 wurden 15, 20 und 25 cm³ einer Lösung von 1 g Natriumcyanat zu 100 cm³ in das Leitfähigkeitsgefäß eingemessen und auf 50 bis 60 cm³ aufgefüllt. —

Die Versuche wurden im analytischen Laboratorium des Werkes Oppau ausgeführt. — [A. 13.]